

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138173

(P2002-138173A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
23/20		23/20	
23/26		23/26	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-334964 (P2000-334964)

(22) 出願日 平成12年11月1日 (2000.11.1)

(71) 出願人 000183406

住友電装株式会社

三重県四日市市西末広町1番14号

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 長谷 達也

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電装株式会社内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 焼却時にハロゲン系ガスを発生することなく、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性や柔軟性に優れるとともに、十分な難燃性を備えつつ耐熱性に優れた耐熱性難燃樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、変性熱可塑性エラストマー及びポリメチルペンテンを混合した混合物100重量部に対して、金属水和物を30～200重量部配合した樹脂組成物とする。この組成物は、ハロゲン系ガスを発生することがない。又、変性ポリオレフィン系樹脂及び変性熱可塑性エラストマーの変性部分と金属水和物との間で強固な接着界面が形成されると共に金属水和物と各ポリマーとの相溶性が向上する。そのため、難燃性を損なうことなく、機械的特性、柔軟性が向上する。又、融点の高いポリメチルペンテンにより耐熱性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性熱可塑性エラストマー及びポリメチルペンテンを混合した混合物100重量部に対して、金属水和物を30～200重量部配合したことを特徴とする耐熱性難燃樹脂組成物。

【請求項2】 前記混合物は、前記ポリオレフィン系樹脂20～93重量部、前記変性ポリオレフィン系樹脂1～20重量部、前記変性熱可塑性エラストマー1～30重量部及び前記ポリメチルペンテン5～30重量部の範囲内で混合されていることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性難燃樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性難燃樹脂組成物に関し、更に詳しくは、自動車部品、電気・電子機器部品などに用いられる電線の電線被覆材料として好適な耐熱性難燃樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車部品、電気・電子機器部品などの配線に用いられる電線の電線被覆材料としては、難燃性、機械的強度、柔軟性、コストなどのバランスに優れる点からポリ塩化ビニル樹脂が広く使用されてきた。しかしながら、ポリ塩化ビニル樹脂は、分子鎖中にハロゲン元素を含んでいるため、自動車の火災時や電気・電子機器の焼却廃棄時などに有害なハロゲン系ガスを大気中に放出し、環境汚染の原因になるという問題を有している。

【0003】 このような背景から、近年、塩素等のハロゲン成分を含まない難燃性樹脂組成物が種々研究されており、例えば、特開平5-301996号公報には、ポリオレフィン系樹脂に高密度ポリエチレンを混合した混合物に難燃剤として金属水和物を配合したノンハロゲン系難燃性樹脂組成物が開示されている。

【0004】 また例えば、特公平7-110912号公報には、熱可塑性エラストマーと低結晶性ポリオレフィン系樹脂を混合した混合物に無機難燃剤を配合したノンハロゲン系難燃性樹脂組成物が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前者の特開平5-301996号公報に示されるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物の場合、自己消火性を有するほど難燃化するためには、難燃剤である金属水和物を多量に配合する必要がある、このような組成物は、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性が著しく低下したり、柔軟性が損なわれる等の問題がある。

【0006】 一方、機械的特性等を向上させるため、結晶性を有する高密度ポリエチレンの混合量を増加させ過

ぎると、非晶質部分が少なくなって難燃剤を少量しか配合できなくなり、難燃性が低下するといった問題がある。更に、加熱変形性のような耐熱性を向上させるためには、電子線等による架橋を施す必要があり、製造工程の増加や高コスト化は避けられない。

【0007】 また、後者の特公平7-110912号公報に示されるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物の場合も、自己消火性を有するほど難燃化するためには、無機難燃剤を多量に配合する必要がある、前者と同様に、機械的特性や柔軟性等が著しく低下するといった問題がある。そして、機械的特性等を向上させるため、低結晶性ポリオレフィンの混合量を減少させ過ぎると、非晶質部分が少なくなって無機難燃剤を少量しか配合できなくなり、難燃性が低下するといった問題が生じる。また、耐熱性についても十分満足し得るものではない。

【0008】 そのため、上述のようなノンハロゲン系難燃性樹脂組成物を電線の電線被覆材料として用いた場合、優れた電線特性を得ることができないといった問題があった。

【0009】 本発明が解決しようとする課題は、焼却時にハロゲン系ガスを発生することなく、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性や柔軟性に優れるとともに、十分な難燃性を備えつつ耐熱性に優れた耐熱性難燃樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するために、本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物は、請求項1に記載のように、ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性熱可塑性エラストマー及びポリメチルペンテンを混合した混合物100重量部に対して、金属水和物を30～200重量部配合したことを要旨とするものである。

【0011】 本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物は、ハロゲン元素を含有していないので、燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生することがない。また、ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性熱可塑性エラストマーを混合してあるので、各樹脂と金属水和物との界面接着力が向上するとともに、金属水和物と各ポリマーとの相溶性が向上する。そのため、難燃性を低下させることなく耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性や柔軟性を向上させることができる。そして更に、ポリメチルペンテンを混合してあるので、耐熱性を向上させることができ、加熱変形性に優れた耐熱性難燃樹脂組成物を得ることが可能となる。

【0012】 ここで、請求項2に記載のように、前記混合物は、前記ポリオレフィン系樹脂20～93重量部、前記変性ポリオレフィン系樹脂1～20重量部、前記変

性熱可塑性エラストマー1～30重量部及び前記ポリメチルペンテン5～30重量部の範囲内で混合されていることが好ましい。

【0013】上記範囲内で混合物が混合されている場合には、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性、柔軟性、難燃性、耐熱性等のバランスに特に優れた耐熱性難燃樹脂組成物を得ることが可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性熱可塑性エラストマー及びポリメチルペンテンを混合した混合物100重量部に対して、金属水和物を30～200重量部配合したものからなっている。

【0015】ここで、ポリオレフィン系樹脂とは、分子鎖が、ハロゲン元素を含まない脂肪族炭化水素で構成されたホモポリマー及びコポリマーを言う。具体的には、ホモポリマーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等が挙げられる。また、コポリマーとしては、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテンコポリマー等が挙げられる。尚、これらは単独あるいは2種以上併用して用いても良い。

【0016】中でも、ポリプロピレン、プロピレンを主成分(50wt%以上)とするプロピレン-エチレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレンランダムコポリマー、プロピレン-ブテンランダムコポリマー、プロピレン/エチレン-プロピレンブロックコポリマー等のポリプロピレン系樹脂が好ましい。特に、押出加工性を向上させる観点から、温度230℃、荷重2.16kg下におけるメルトフローレイト(以下「MFR」と言う)が0.1g～5g/10分の範囲にあるものが最も好適である。

【0017】また、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂とは、上述したポリオレフィン系樹脂に不飽和カルボン酸又はその誘導体を反応させ、共重合あるいはグラフト変性させたものを言う。具体的には、金属水和物との界面接着性に特に優れた観点から、変性ポリプロピレンが好ましい。特に、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性を向上させる観点から、D硬度が50以上を有する変性ポリプロピレンが最も好適である。

【0018】また、熱可塑性エラストマーとは、分子鎖中に、架橋点に相当するハードセグメントと、常温付近でゴム弾性を示すソフトセグメントとを備え、ハロゲン元素を含まないポリマーを言う。具体的には、ハードセグメントとしては、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエ

ステル等が挙げられ、ソフトセグメントとしては、ポリブタジエン、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリイソブレン、ポリエーテル等が挙げられる。

【0019】中でも、ハードセグメントがポリスチレンからなるポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性を向上させる観点から、特に好適である。このようなポリスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、ポリスチレン及びポリブタジエン又はポリスチレン及びエチレン-プロピレンコポリマーのブロックコポリマー等が挙げられる。更には、耐熱性を向上させる観点から、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー中の二重結合を水素添加により飽和させた水素添加ポリスチレン系熱可塑性エラストマーが最も好適である。

【0020】また、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性熱可塑性エラストマーとは、上述した熱可塑性エラストマーに不飽和カルボン酸又はその誘導体を反応させ、共重合あるいはグラフト変性させたものを言う。具体的には、金属水和物との界面接着性に特に優れた観点から、変性ポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。より好ましくは、変性水素添加ポリスチレン系熱可塑性エラストマーが最も好適である。

【0021】上記において、不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸等が挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、不飽和カルボン酸の無水物、金属塩、エステル等が挙げられ、中でも耐摩耗性等の機械的特性をより向上させる観点から、無水マレイン酸が最も好適である。

【0022】このような不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、変性熱可塑性エラストマーの変性割合としては、金属水和物との界面接着性を向上させ、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性や柔軟性等の各種特性のバランスに優れた観点から、0.1～10重量%の範囲にあることが好ましい。

【0023】0.1重量%より小さいと、金属水和物との界面接着力が低くなり、変性による効果が小さくなる傾向があるので好ましくなく、10重量%より大きいと、各種特性のバランスが悪くなる傾向があるので好ましくない。

【0024】また、ポリメチルペンテンは、耐熱性を向上させるために混合するもので、密度やMFRなど特に限定されるものではなく、各種製法により製造されたものをを用いることができる。

【0025】本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物において、上述した樹脂を混合した混合物の混合割合としてはそれぞれ、ポリオレフィン系樹脂20～93重量部、変性ポリオレフィン系樹脂1～20重量部、変性熱可塑性エラストマー1～30重量部、ポリメチルペンテン5～30重量部の範囲内にあることが好ましい。

【0026】ポリオレフィン系樹脂が20重量部より少ないと、耐摩耗性が低下する傾向があり、93重量部よ

り多いと、柔軟性が損なわれる傾向があるため好ましくない。また、変性ポリオレフィン系樹脂が1重量部より少ないと、金属水和物との界面接着性が不十分となり、20重量部より多いと、引張伸びが出なくなり、柔軟性が損なわれてしまう傾向があるので好ましくない。

【0027】また、変性熱可塑性エラストマーが1重量部より少ないと、金属水和物との界面接着性が不十分となり、30重量部より多いと、耐摩耗性が損なわれてしまう傾向があるので好ましくない。また、ポリメチルペンテンが5重量部より少ないと、耐熱性が向上せず加熱変形性が不十分となり、30重量部より多いと、引張伸びが低下し、耐摩耗性や柔軟性が損なわれる傾向があるので好ましくない。

【0028】特に好ましくは、混合割合が、ポリオレフィン系樹脂40～80重量部、変性ポリオレフィン系樹脂5～15重量部、変性熱可塑性エラストマー5～25重量部、ポリメチルペンテン10～20重量部の範囲内にあることが好ましい。

【0029】そしてこれら混合物に配合する金属水和物は、難燃剤として配合するものであり、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。中でも、水酸化マグネシウムが最も好適である。これら金属水和物の平均粒径としては、耐摩耗性等の機械的特性をより向上させる観点から0.1～20 μ mのものを用いることが好ましい。また、ポリマー中への分散性やポリマーとの反応性を高める観点から、ビニルシラン、アミノシラン、エポキシシラン、メタクリロキシシラン等のシランカップリング剤又は脂肪酸等で金属水和物の粒子表面に表面処理を施すことが好ましい。

【0030】また、金属水和物の配合量としては、上記混合物100重量部に対して、30～200重量部の範囲で配合するのが好ましい。金属水和物の配合量が30重量部より少ないと、難燃性が十分に得られず、200重量部より多いと、機械的特性や柔軟性等が損なわれるので好ましくない。特に好ましくは50～150重量部の範囲で配合するのが最も好ましい。

【0031】尚、ハロゲン元素を含有しない酸化防止剤、金属不活性剤（銅外防止剤等）、加工助剤（滑剤、ワックス等）、着色剤、難燃助剤（ホウ酸亜鉛、シリコン系難燃剤等）等の配合剤を各特性を低下させない範囲で適宜配合しても良く、特に限定されるものではない。

【0032】次に、本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物の作用について説明する。

【0033】本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物は、ハロゲン元素を含有していないので、燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生することがない。そのため、自動車部品、電気・電子機器部品などに用いられる電線の電線被覆材料として用いた場合、自動車火災時や電気・電子機器の焼却廃棄時などにハロゲン系ガスを大気中に放出す

ることがなく、環境汚染の原因になることがない。

【0034】また、ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した変性熱可塑性エラストマーを混合してあるので、変性ポリオレフィン系樹脂及び変性熱可塑性エラストマー中の変性された部分と高い極性を有する金属水和物の表面部分との間で化学反応が生じ、強固な接着界面が形成されるとともに、金属水和物と各ポリマーとの相溶性が向上する。

【0035】更に、熱可塑性エラストマーは、その構造に起因して十分な柔軟性を有している。そのため、これらのことより、難燃性を低下させることなく耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性や柔軟性を向上させることができる。

【0036】そして更に、融点が240℃と高く、温度が高くなっても変形が生じにくいポリメチルペンテンを混合してあるので、耐熱性を向上させることができ、優れた加熱変形性を付与することが可能となる。また、電子線等による架橋を施すことなく耐熱性を付与することができるので、製造工程が増加したり、コスト高となることがない。

【0037】そして、上述した範囲内で混合物が混合されている場合には、各ポリマーによる相乗効果により、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性、柔軟性、難燃性、耐熱性等のバランスに特に優れた耐熱性難燃樹脂組成物を得ることが可能となる。

【0038】このようにして得られる耐熱性難燃樹脂組成物を例えば、自動車部品、電気・電子機器部品などに用いられる電線の電線被覆材料として用いた場合には、優れた電線特性を備えた電線を得ることが可能となる。

【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0040】（実施例1）プロピレン-エチレンブロックコポリマー（密度0.90、温度230℃、荷重2.16kg下でのMFR0.5g/10分、以下省略）50重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー（密度0.91、温度230℃、荷重2.16kg下でのMFR20.0g/10分、以下省略）10重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー（密度0.92、温度230℃、荷重2.16kg下でのMFR5.0g/10分、以下省略）20重量部、ポリメチルペンテン（密度0.84、温度260℃、荷重5kg下でのMFR22.0g/10分、以下省略）20重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウム（平均粒子径1.0 μ m、シランカップリング剤表面処理を施したもの、以下、「水酸化マグネシウムA」という）70重量部、老化防止剤1重量部とを、混合温度250℃にて2軸混練機で混練し

て樹脂組成物を作製した。

【0041】その後、押出成形機を用いて、この樹脂組成物を断面積 0.5mm^2 の導体（軟銅線を7本撚り合わせ、この導体外面を平滑にするため、円形に圧縮したもの）上に 0.2mm 厚に押出被覆し、被覆電線を作製した。尚、押出成形時に用いたダイス・ニップルは、それぞれ $1.25\text{mm}\phi$ 、 $0.88\text{mm}\phi$ であり、押出温度は、ダイス $210\sim 230^\circ\text{C}$ 、シリンダ $200\sim 240^\circ\text{C}$ の温度範囲とし、線速は $100\text{m}/\text{分}$ とした。この被覆電線を実施例1とする。

【0042】（実施例2）プロピレン-エチレンブロックコポリマー60重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー15重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー5重量部、ポリメチルペンテン20重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウム（平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 、表面未処理のもの、以下、「水酸化マグネシウムB」という）70重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を実施例2とする。

【0043】（実施例3）プロピレン-エチレンブロックコポリマー20重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー20重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー30重量部、ポリメチルペンテン30重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA90重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を実施例3とする。

【0044】（実施例4）プロピレン-エチレンブロックコポリマー93重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー1重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー1重量部、ポリメチルペンテン5重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA100重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を実施例4とする。

【0045】（実施例5）プロピレン-エチレンブロックコポリマー50重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー10重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー20重量部、ポリメチルペンテン20重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムB30重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を実施例5とする。

【0046】（実施例6）プロピレン-エチレンブロックコポリマー50重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー10重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー20重量部、ポリメチルペンテン20重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA200重量部、老化防止

剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を実施例6とする。

【0047】（比較例1）プロピレン-エチレンブロックコポリマー70重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー30重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA70重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を比較例1とする。

【0048】（比較例2）プロピレン-エチレンブロックコポリマー67重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー10重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー20重量部、ポリメチルペンテン3重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA80重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を比較例2とする。

【0049】（比較例3）プロピレン-エチレンブロックコポリマー40重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー10重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー10重量部、ポリメチルペンテン40重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA80重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を比較例3とする。

【0050】（比較例4）プロピレン-エチレンブロックコポリマー40重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー10重量部、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー40重量部、ポリメチルペンテン10重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA70重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を比較例4とする。

【0051】（比較例5）プロピレン-エチレンブロックコポリマー50重量部、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー40重量部、ポリメチルペンテン10重量部の計100重量部に対して、水酸化マグネシウムA100重量部、老化防止剤1重量部とした以外は、実施例1と同様に被覆電線を作製した。この被覆電線を比較例5とする。

【0052】尚、上記実施例及び比較例において用いた各樹脂及び配合剤の製造会社及び商品名は次の通りである。すなわち、プロピレン-エチレンブロックコポリマーがトクヤマ社製「徳山ポリプロ」（商品名）、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマーが日本ポリオレフィン社製「アドテックスER」（商品名）、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマーが旭化成工業社製「タフテック」（商品名）、ポリメチルペンテンが三井化学社製「TPX」（商品名）、水酸化マグネシウムAが協和化学工業社製「キス

マ5（グレード5LH）」（商品名）、水酸化マグネシウムBがMARTINSWERK（ドイツ）社製「マグニフィンH5」（商品名）、老化防止剤が吉富製薬社製「トミノックス」（商品名）である。

【0053】以上のように作製した各被覆電線について、耐摩耗性試験、引張伸び試験、柔軟性試験、難燃性試験及び加熱変形性試験を行い、本発明品及び比較品の特性評価を行った。以下に各試験及び評価方法について説明する。

【0054】（耐摩耗性）耐摩耗性試験については、社団法人自動車技術会規格「JASO D611-94」に準拠し、ブレード往復法により試験を行った。すなわち、本発明品及び比較品の各被覆電線を750mmの長さに切り出して試験片とした。そして、 $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の室温下で、台上に固定した各試験片の被覆材表面を軸方向に10mm以上の長さに渡って、ブレードを往復して摩耗させ、ブレードを毎分50回の速さで往復させたときの被覆材の摩耗により、ブレードが導体に接触するまでの往復回数を測定した。この際、ブレードにかかる荷重は7Nとした。

【0055】次いで各試験片を100mm移動させて、時計方向に90度回転し、上記の測定を繰り返した。この測定を同一試験片で計3回行い、各値の最小値が300回以上のものを合格とした。

【0056】（引張伸び）引張伸びについては、社団法人自動車技術会規格「JASO D611-94」に準拠して試験を行った。すなわち、本発明品及び比較品の各被覆電線を150mmの長さに切り出し、導体を除いて管状試験片とし、その中央部に50mmの間隔で標線を印した。そして、 $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の室温下で各試験片の両

端を試験機のチャックに取り付けた後、引張速さ200mm/分にて引張り、各試験片切断時の標線間の長さを測定した。この際、引張伸びが125%以上のものを合格とした。

【0057】（柔軟性）柔軟性については、各被覆電線を手で折り曲げた際の手感触により良好のものを合格とした。

【0058】（難燃性）難燃性については、社団法人自動車技術会規格「JASO D611-94」に準拠して試験を行った。すなわち、本発明品及び比較品の各被覆電線を300mmの長さに切り出して試験片とした。次に各試験片を鉄製の試験箱に入れて水平に支持し、口径10mmのブンゼンバーナーを用いて、還元炎の先端を試験片中央部の下側から30秒以内で燃焼するまで当て、炎を静かに取り去った後の残炎時間を測定した。この際、残炎時間が15秒以内を合格とし、15秒を越えるものを不合格とした。

【0059】（加熱変形性）加熱変形性については、次のように試験を行った。すなわち、 190°C の恒温槽内にて、各被覆電線を10分間放置した後、幅0.7mmのヘッド先端部により、荷重300g、1分間加圧した。その後、荷重を取り去り、各被覆電線の被覆材が溶け、導体が露出するか否かについて確認した。電線形状を保持しているものを合格とし、電線形状を保持することができず、導体が露出したものを不合格とした。

【0060】以上による本発明品及び比較品の各被覆電線についての作製条件と評価結果をまとめたものを表1及び表2に示す。

【0061】

【表1】

		本発明品					
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
作製条件	プロピレン-エチレンブロックコポリマー	50	60	20	93	50	50
	無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマー	10	15	20	1	10	10
	無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエ-スチレンコポリマー	20	5	30	1	20	20
	ポリメチルペンテン	20	20	30	5	20	20
	水酸化マグネシウムA	70	—	90	100	—	200
	水酸化マグネシウムB	—	70	—	—	30	—
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1
	合計(重量部)	171	171	191	201	131	301
	耐摩耗性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
評価結果	引張伸び(%)	250	280	150	420	400	135
	柔軟性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	加熱変形性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	総合評価	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0062】

【表2】

		比較品				
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
作製条件	プロピレン-エチレン ブロックポリマー	70	67	40	40	50
	無水マレイン酸変性 プロピレンホモポリマー	—	10	10	10	40
	無水マレイン酸変性 水素添加スチレン- ブタジエンスチレン コポリマー	30	20	10	40	—
	ポリメチルペンテン	—	3	40	10	10
	水酸化マグネシウムA	70	80	80	70	100
	水酸化マグネシウムB	—	—	—	—	—
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	合計(重量部)	171	181	181	171	201
	耐摩耗性	不合格	合格	不合格	不合格	合格
評価結果	引張伸び(%)	450	250	60	380	80
	柔軟性	良好	良好	不良	良好	不良
	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
	加熱変形性	不合格	不合格	合格	合格	合格
	総合評価	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

【0063】表1及び表2における本発明品及び比較品の評価結果から以下のことが分かる。本発明の一実施例に係る実施例1～6の各被覆電線は、耐摩耗性、引張伸び、柔軟性、難燃性、加熱変形性を全て満足しているのに対し、比較例1～5の各被覆電線は全ての特性を満足するものがないことが分かる。

【0064】これは、比較例1は、融点が240℃と高いポリメチルペンテンを混合していないので、耐熱性が無く、変形が生じ易くなり、加熱変形性が不合格となったためである。また、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマーを混合していないので、金属水和物表面部分における良好な接着界面が得られず、耐摩耗性が低下したためである。

【0065】また、比較例2については、ポリメチルペンテンの混合量が5重量部より少ないので、耐熱性が向上せず、加熱変形性が不十分となり、ポリメチルペンテン混合による効果を十分発揮することができなかったためである。逆に比較例3のように、ポリメチルペンテンの混合量を30重量部より多くしてしまうと、引張伸びが低下し、耐摩耗性や柔軟性が損なわれてしまうことも分かる。

【0066】また、比較例4については、無水マレイン

酸変性水素添加スチレン-ブタジエンスチレンコポリマーが30重量部より多いので、耐摩耗性が損なわれてしまい、比較例5については、無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマーが20重量部より多いので、引張伸びが出なくなり、柔軟性が損なわれてしまうことが分かる。

【0067】以上実施例について説明したが、本発明は上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、本実施例では配合剤として老化防止剤を配合したが、それ以外にも、ハロゲン元素を含有しない酸化防止剤、金属不活性剤（銅害防止剤等）、加工助剤（滑剤、ワックス等）、着色剤、難燃助剤（ホウ酸亜鉛、シリコン系難燃剤等）等の配合剤を各特性を低下させない範囲で適宜配合しても良く、特に限定されるものではない。

【0068】

【発明の効果】本発明に係る耐熱性難燃樹脂組成物によれば、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、耐摩耗性、引張伸び等の機械的特性や柔軟性に優れるとともに、十分な難燃性を備えつつ耐熱性に優れた耐熱性難燃樹脂組成物を得ることができるという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 杉田 陽彦
三重県四日市市西末広町1番14号 住友電
装株式会社内

(72)発明者 藤本 浩司
三重県四日市市西末広町1番14号 住友電
装株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BB03W BB05W BB06W BB07W
BB12W BB15W BB17W BB17Z
BB20X BC03Y BP01Y BP02W
BP03Y DE076 DE086 DE146
FB096 FB236 FD136 GN00
GQ01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138173

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl. C08L 23/02
C08K 3/22
C08L 21/00
C08L 23/20
C08L 23/26

(21)Application number : 2000-334964 (71)Applicant : SUMITOMO WIRING SYST LTD
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 01.11.2000 (72)Inventor : HASE TATSUYA
SUGITA AKIHIKO
FUJIMOTO KOJI

(54) HEAT-RESISTANT AND FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant and flame-retardant resin composition having enough flame-retardancy and excellent heat-resistance together with excellent mechanical properties such as abrasion resistance and tensile elongation with flexibility, and not generating halogenic gas upon incineration.

SOLUTION: This resin composition comprises 30 to 200 pts.wt. of a metal hydrate to 100 pts.wt. of a mixture comprising a polyolefin resin, a modified polyolefin resin, a modified thermoplastic elastomer both modified by an unsaturated carboxylic acid or its derivative and polymethylpentene, which never generates halogenic gas, and where a strong adhesive interlayer is formed between the metal hydrate and the modified position of the modified polyolefin and the modified thermoplastic elastomer, resulting in improved compatibility between the metal hydrate and each polymer, thus mechanical properties and flexibility are improved without affecting flame-retardancy, also high melting point polymethylpentene contributes to improvement of heat-resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3644592

[Date of registration] 10.02.2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The heat-resistant fire retardancy resin constituent characterized by carrying out 30-200 weight section combination of the metal hydrate to the mixture 100 weight section which mixed the denaturation thermoplastic elastomer and the poly methyl pentene which denaturalized with the denaturation polyolefine system resin which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative to polyolefine system resin, unsaturated carboxylic acid, or its derivative.

[Claim 2] Said mixture is a heat-resistant fire retardancy resin constituent according to claim 1 characterized by being mixed within the limits of said polyolefine system resin 20 - 93 weight sections, said denaturation polyolefine system resin 1 - 20 weight sections, said denaturation thermoplastic elastomer 1 - 30 weight sections, and said poly methyl pentene 5 - 30 weight sections.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a heat-resistant fire retardancy resin constituent suitable as a wire covering ingredient of the electric wire used for autoparts, electrical-and-electric-equipment components, etc. in more detail about a heat-resistant fire retardancy resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a wire covering ingredient of the electric wire used for wiring of autoparts, electrical-and-electric-equipment components, etc., polyvinyl chloride resin has been widely used from the point of excelling in the balance of fire retardancy, a mechanical strength, flexibility, cost, etc. However, since polyvinyl chloride resin contains the halogen in the chain, it emits halogen system gas harmful at the time of the fire of an automobile, and incineration abandonment of the electrical and electric equipment etc. into atmospheric air, and has the problem of becoming the cause of environmental pollution.

[0003] The non halogen system flame-retardant-resin constituent which blended the metal hydrate with the mixture which the flame-retardant-resin constituent which does not contain halogen components, such as chlorine, is studied variously in recent years, for example, mixed high density polyethylene from such a background to polyolefine system resin at JP,5-301996,A as a flame retarder is indicated.

[0004] Moreover, for example, the non halogen system flame-retardant-resin constituent which blended the inorganic flame retarder with the mixture which mixed thermoplastic elastomer and low crystallinity polyolefine system resin is indicated by JP,7-110912,B.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order in the case of the non halogen system flame-retardant-resin constituent shown in former JP,5-301996,A to carry out flameproofing so that it has self-extinguishing, it is necessary to blend so much the metal hydrate which is a flame retarder, and mechanical properties, such as abrasion resistance and **** elongation, fall remarkably, or such a constituent has problems -- flexibility is spoiled.

[0006] On the other hand, in order to raise a mechanical property etc., when the amount of mixing of the high density polyethylene which has crystallinity is made to increase too much, an amorphous part decreases, it stops being able to carry out little deer combination of the flame retarder, and there is a problem that fire retardancy falls. Furthermore, in order to raise thermal resistance like heating deformans, it is necessary to give bridge formation by an electron ray etc., and neither the increment in a production process nor high cost-ization is avoided.

[0007] Moreover, in order to carry out flameproofing so that it has self-extinguishing, also in the non halogen system flame-retardant-resin constituent shown in latter JP,7-110912,B, it is necessary to blend an inorganic flame retarder so much, and it has the problem that a mechanical property, flexibility, etc. fall remarkably. [as well as the former] And if the amount of mixing of low crystallinity polyolefine is decreased too much in order to raise a mechanical property etc., an amorphous part will decrease, it will stop being able to carry out little deer combination of the inorganic flame retarder, and the problem that fire retardancy falls will arise. Moreover, it may not be satisfied enough about thermal resistance.

[0008] Therefore, when the above non halogen system flame-retardant-resin constituents were used

as a wire covering ingredient of an electric wire, there was a problem that the outstanding electric-wire property could not be acquired.

[0009] The technical problem which this invention tends to solve is to offer the heat-resistant fire retardancy resin constituent excellent in thermal resistance, being equipped with sufficient fire retardancy while it is excellent in mechanical properties and flexibility, such as abrasion resistance and **** elongation, without generating halogen system gas at the time of incineration.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, the heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention makes it a summary to have carried out 30-200 weight section combination of the metal hydrate to the mixture 100 weight section which mixed the denaturation thermoplastic elastomer and the poly methyl pentene which denaturalized with the denaturation polyolefine system resin according to claim 1 which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative to polyolefine system resin like, unsaturated carboxylic acid, or its derivative.

[0011] Since the heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention does not contain the halogen, it does not generate halogen system gas harmful at the time of combustion. Moreover, since the denaturation thermoplastic elastomer which denaturalized with the denaturation polyolefine system resin which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative to polyolefine system resin, unsaturated carboxylic acid, or its derivative is mixed, while the interfacial surface tension of each resin and a metal hydrate improves, the compatibility of a metal hydrate and each polymer improves. Therefore, mechanical properties and flexibility, such as abrasion resistance and **** elongation, can be raised, without reducing fire retardancy. And further, since the poly methyl pentene is mixed, thermal resistance can be raised and it becomes possible to obtain the heat-resistant fire retardancy resin constituent excellent in heating deformans.

[0012] Here, the thing [being mixed within the limits of said polyolefine system resin 20 - 93 weight sections, said denaturation polyolefine system resin 1 - 20 weight sections, said denaturation thermoplastic elastomer 1 - 30 weight sections, and said poly methyl pentene 5 - 30 weight sections] according to claim 2 of said mixture is [like] desirable.

[0013] Especially when it is within the limits and mixture is mixed [above-mentioned], it becomes possible to obtain the heat-resistant fire retardancy resin constituent excellent in balance mechanical properties, such as abrasion resistance and **** elongation, flexibility, fire-resistant, heat-resistant.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of implementation of invention is explained to a detail. The heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention is polyolefine system resin from what carried out 30-200 weight section combination of the metal hydrate to the mixture 100 weight section which mixed the denaturation thermoplastic elastomer and the poly methyl pentene which denaturalized with the denaturation polyolefine system resin which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative, unsaturated carboxylic acid, or its derivative.

[0015] Here, polyolefine system resin means the homopolymer and copolymer which consisted of aliphatic hydrocarbon with which a chain does not contain a halogen. Specifically as a homopolymer, polypropylene, polyethylene, polybutene, etc. are mentioned. Moreover, as a copolymer, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, an ethylene-methyl acrylate copolymer, an ethylene-propylene copolymer, an ethylene-butene copolymer, etc. are mentioned. in addition, these are independent -- or two or more sorts may be used together and you may use.

[0016] Especially, polypropylene regins, such as a propylene-ethylene block copolymer which uses polypropylene and a propylene as a principal component (more than 50wt%), a propylene-ethylene random copolymer, a propylene-butene random copolymer, and a propylene / ethylene-propylene block copolymer, are desirable. What has a melt flow rate under the temperature of 230 degrees C and 2.16kg of loads (henceforth "MFR") in the range for 0.1g - 5g / 10 minutes from a viewpoint which raises extrusion nature especially is the most suitable.

[0017] Moreover, the denaturation polyolefine system resin which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative makes unsaturated carboxylic acid or its derivative react to the

polyolefine system resin mentioned above, and means copolymerization or the thing which carried out graft denaturation. The viewpoint which is excellent in an interface adhesive property with a metal hydrate to denaturation polypropylene is especially specifically desirable. The denaturation polypropylene with which D degree of hardness has 50 or more from a viewpoint which raises mechanical properties, such as abrasion resistance and **** elongation, especially is the most suitable.

[0018] Moreover, thermoplastic elastomer is equipped with the hard segment equivalent to the point constructing a bridge, and the soft segment which shows rubber elasticity near ordinary temperature into a chain, and means the polymer which does not contain a halogen. As a hard segment, polystyrene, a polyamide, polyester, etc. are mentioned and, specifically, polybutadiene, an ethylene-propylene copolymer, polyisoprene, a polyether, etc. are mentioned as a soft segment.

[0019] The polystyrene system thermoplastic elastomer which a hard segment becomes from polystyrene especially is especially suitable from a viewpoint which raises flexibility. Specifically as such polystyrene system thermoplastic elastomer, the block copolymer of a polystyrene and polybutadiene or polystyrene, and ethylene-propylene copolymer etc. is mentioned. Furthermore, the hydrogenation polystyrene system thermoplastic elastomer which saturated the double bond in polystyrene system thermoplastic elastomer by hydrogenation from a viewpoint which raises thermal resistance is the most suitable.

[0020] Moreover, the denaturation thermoplastic elastomer which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative makes unsaturated carboxylic acid or its derivative react to the thermoplastic elastomer mentioned above, and means copolymerization or the thing which carried out graft denaturation. A viewpoint to the denaturation polystyrene system thermoplastic elastomer which is excellent in an interface adhesive property with a metal hydrate is especially specifically desirable. Denaturation hydrogenation polystyrene system thermoplastic elastomer is the most suitable more preferably.

[0021] In the above, the viewpoint which a maleic acid, a fumaric acid, an acrylic acid, etc. are mentioned, and the anhydride of unsaturated carboxylic acid, a metal salt, ester, etc. are mentioned as a derivative of unsaturated carboxylic acid as unsaturated carboxylic acid, and raises mechanical properties, such as abrasion resistance, more especially to a maleic anhydride is the most suitable.

[0022] It is desirable that it is in 0.1 - 10% of the weight of the range from a viewpoint which raises an interface adhesive property with a metal hydrate, and is excellent in the balance of various properties, such as mechanical properties, such as abrasion resistance and **** elongation, and flexibility, as a denaturation rate of the denaturation polyolefine system resin which denaturalized with such unsaturated carboxylic acid or its derivative, and denaturation thermoplastic elastomer.

[0023] Since there is an inclination for the balance of various properties to worsen when preferably larger than 10 % of the weight, since there is an inclination for interfacial surface tension with a metal hydrate to become low, and for the effectiveness by denaturation to become small when smaller than 0.1 % of the weight, it is not desirable.

[0024] Moreover, since the poly methyl pentene raises thermal resistance, it does not mix, and it is limited [MFR / especially / neither / a consistency nor], and what was manufactured by various processes can be used.

[0025] In the heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention, it is desirable respectively that it is within the limits of polyolefine system resin 20 - 93 weight sections, denaturation polyolefine system resin 1 - 20 weight sections, denaturation thermoplastic elastomer 1 - 30 weight sections, and the poly methyl pentene 5 - 30 weight sections as a mixed rate of the mixture which mixed the resin mentioned above.

[0026] Since there is an inclination for abrasion resistance to fall if there is less polyolefine system resin than 20 weight sections, and there is an inclination for flexibility to be spoiled when [than 93 weight sections] more, it is not desirable. Moreover, since there is an inclination for an interface adhesive property with a metal hydrate to become inadequate if there is less denaturation polyolefine system resin than 1 weight section, for **** elongation to stop coming out when [than 20 weight sections] more, and for flexibility to be spoiled, it is not desirable.

[0027] Moreover, since there is an inclination for abrasion resistance to be spoiled when [than 30 weight sections] more [an interface adhesive property with a metal hydrate will become inadequate

if there is less denaturation thermoplastic elastomer than 1 weight section, and], it is not desirable. Moreover, since there is an inclination for thermal resistance not to improve, but for heating deformans to become inadequate if there are few poly methyl pentenes than 5 weight sections, for **** elongation to fall if [than 30 weight sections] more, and for abrasion resistance and flexibility to be spoiled, it is not desirable.

[0028] It is desirable that a mixed rate is within the limits of polyolefine system resin 40 - 80 weight sections, denaturation polyolefine system resin 5 - 15 weight sections, denaturation thermoplastic elastomer 5 - 25 weight sections, and the poly methyl pentene 10 - 20 weight sections preferably especially.

[0029] And the metal hydrate blended with these mixture is blended as a flame retarder, and, specifically, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are mentioned. Especially, a magnesium hydroxide is the most suitable. It is desirable to use a 0.1-20-micrometer thing as mean particle diameter of these metal hydrate from a viewpoint which raises mechanical properties, such as abrasion resistance, more. Moreover, it is desirable to perform surface treatment to the particle front face of a metal hydrate with a silane coupling agent or fatty acids, such as vinylsilane, an amino silane, an epoxy silane, and a meta-chestnut ROKISHI silane, etc. from a viewpoint which raises the dispersibility to the inside of a polymer and reactivity with a polymer.

[0030] Moreover, it is desirable to blend in the range of the 30 - 200 weight section to the above-mentioned mixture 100 weight section as loadings of a metal hydrate. If [than the 200 weight sections] more [fire retardancy will not fully be acquired if there are few loadings of a metal hydrate than 30 weight sections, and], since a mechanical property, flexibility, etc. will be spoiled, it is not desirable. It is most desirable to blend in the range of the 50 - 150 weight section preferably especially.

[0031] In addition, compounding agents, such as an antioxidant which does not contain a halogen, metal deactivator, processing aid (inhibitor outside copper etc.), coloring agents (lubricant, wax, etc.), and fire-resistant assistants (boric-acid zinc, silicon system flame retarder, etc.), may be suitably blended in the range in which each property is not reduced, and it is not limited especially.

[0032] Next, an operation of the heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention is explained.

[0033] Since the heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention does not contain the halogen, it does not generate halogen system gas harmful at the time of combustion. Therefore, when it uses as a wire covering ingredient of the electric wire used for autoparts, electrical-and-electric-equipment components, etc., halogen system gas is not emitted into atmospheric air at the time of an automobile fire and incineration abandonment of the electrical and electric equipment etc., and it does not become the cause of environmental pollution.

[0034] Moreover, since the denaturation thermoplastic elastomer which denaturalized with the denaturation polyolefine system resin which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative, unsaturated carboxylic acid, or its derivative has been mixed to polyolefine system resin, while a chemical reaction arises to it between the part into which it denaturalized in denaturation polyolefine system resin and denaturation thermoplastic elastomer, and the surface part of the metal hydrate which has a high polarity and a firm adhesion interface is formed in it, the compatibility of a metal hydrate and each polymer improves.

[0035] Furthermore, thermoplastic elastomer originates in the structure and has sufficient flexibility. Therefore, mechanical properties and flexibility, such as abrasion resistance and **** elongation, can be raised from these things, without reducing fire retardancy.

[0036] And since the poly methyl pentene which deformation cannot produce easily is mixed even if the melting point is still as higher as 240 degrees C and temperature becomes high, thermal resistance can be raised and it becomes possible to give the outstanding heating deformans. Moreover, since thermal resistance can be given without giving bridge formation by an electron ray etc., a production process does not increase or it does not become cost quantity.

[0037] And when mixture is mixed within limits mentioned above, it becomes possible to obtain the heat-resistant fire retardancy resin constituent excellent in especially balance mechanical properties, such as abrasion resistance and **** elongation, flexibility, fire-resistant, heat-resistant according to the synergistic effect by each polymer.

[0038] Thus, when the heat-resistant fire retardancy resin constituent obtained is used as a wire covering ingredient of the electric wire used for autoparts, electrical-and-electric-equipment components, etc., it becomes possible to obtain the electric wire equipped with the outstanding electric-wire property.

[0039]

[Example] An example explains this invention further below at a detail.

[0040] (Example 1) Propylene-ethylene block copolymer (a consistency 0.90 and the temperature of 230 degrees C) MFR0.5g / 10 minutes under 2.16kg of loads, the following abbreviation 50 weight section, Maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer (a consistency 0.91 and the temperature of 230 degrees C) MFR20.0g / 10 minutes under 2.16kg of loads, the following abbreviation 10 weight section, Maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer (a consistency 0.92 and the temperature of 230 degrees C) MFR5.0g / 10 minutes under 2.16kg of loads, the following abbreviation 20 weight section, As opposed to a total of 100 weight sections of the poly methyl pentene (MFR22.0g / 10 minutes, following abbreviation) 20 weight section [under a consistency 0.84, the temperature of 260 degrees C, and 5kg of loads] The magnesium-hydroxide (it is called "magnesium-hydroxide A" mean-particle-diameter [of 1.0 micrometers], thing [which performed silane coupling agent surface treatment], and the following) 70 weight section, and the antioxidant 1 weight section were kneaded with the biaxial kneading machine at the mixed temperature of 250 degrees C, and the resin constituent was produced.

[0041] then, an extruding press machine -- using -- this resin constituent -- the conductor (twisting seven annealed copper wire this conductor thing circularly compressed in order to make external surface smooth) of cross-section 0.5mm² -- extrusion covering was turned up at 0.2mm thickness, and the cable was produced. In addition, the dice nipples used at the time of extrusion molding were 1.25mmphi and 0.88mmphi, respectively, extrusion temperature was made into 210-230 degrees C of dices, and the temperature requirement of 200-240 degrees C of cylinders, and linear velocity was considered as a part for 100m/. This cable is made into an example 1.

[0042] (Example 2) the cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 60 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 15 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 5 weight section, and the poly methyl pentene 20 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide (mean-particle-diameter [of 1.0 micrometers], and front face -- it being called "magnesium-hydroxide B" unsettled thing and the following) 70 weight section, and the antioxidant 1 weight section. This cable is made into an example 2.

[0043] (Example 3) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 20 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 20 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 30 weight section, and the poly methyl pentene 30 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A90 weight section and the antioxidant 1 weight section. This cable is made into an example 3.

[0044] (Example 4) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 93 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 1 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 1 weight section, and the poly methyl pentene 5 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A100 weight section and the antioxidant 1 weight section. This cable is made into an example 4.

[0045] (Example 5) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 50 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 10 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 20 weight section, and the poly methyl pentene 20 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide B30 weight section and the antioxidant 1 weight section. This cable is made into an example 5.

[0046] (Example 6) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 50 weight section, the maleic-anhydride denaturation

propylene homopolymer 10 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 20 weight section, and the poly methyl pentene 20 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A200 weight section and the antioxidant 1 weight section. This cable is made into an example 6.

[0047] (Example 1 of a comparison) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 70 weight section and the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 30 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A70 weight section and the antioxidant 1 weight section. Let this cable be the example 1 of a comparison.

[0048] (Example 2 of a comparison) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 67 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 10 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 20 weight section, and the poly methyl pentene 3 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A80 weight section and the antioxidant 1 weight section. Let this cable be the example 2 of a comparison.

[0049] (Example 3 of a comparison) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 40 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 10 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 10 weight section, and the poly methyl pentene 40 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A80 weight section and the antioxidant 1 weight section. Let this cable be the example 3 of a comparison.

[0050] (Example 4 of a comparison) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 40 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 10 weight section, the maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer 40 weight section, and the poly methyl pentene 10 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A70 weight section and the antioxidant 1 weight section. Let this cable be the example 4 of a comparison.

[0051] (Example 5 of a comparison) The cable was produced like the example 1 to a total of 100 weight sections of the propylene-ethylene block-copolymer 50 weight section, the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer 40 weight section, and the poly methyl pentene 10 weight section except having considered as the magnesium-hydroxide A100 weight section and the antioxidant 1 weight section. Let this cable be the example 5 of a comparison.

[0052] In addition, the manufacturing company and trade name of each resin used in the above-mentioned example and the example of a comparison and a compounding agent are as follows. A propylene-ethylene block copolymer Namely, the "Tokuyama polypropylene" (trade name) by Tokuyama A maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer "ADTEX ER" (trade name) by the Japanese polyolefine company A maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymer The "tough tech" (trade name) by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. "TPX" (trade name) and magnesium-hydroxide A "Kuisma 5 (grade 5LH)" (trade name) by the consonance chemical-industry company [the poly methyl pentene] [by Mitsui Chemicals, Inc.] Magnesium-hydroxide B is a product "the MAGUNI fin H5" (trade name) made from MARTINSWERK (Germany), and an antioxidant is "Tomi Knox" (trade name) by Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.

[0053] About each cable produced as mentioned above, an abrasion resistant test, a **** elongation trial, a flexibility test, the fire-resistant sex test, and a heating deformans trial were performed, and characterization of this invention article and a comparison article was performed. Each trial and the evaluation approach are explained below.

[0054] (Abrasion resistance) About the abrasion resistant test, it examined by the blade going method based on the Society of Automotive Engineers of Japan specification "JASO D 611-94." That is, each cable of this invention article and a comparison article was cut down in die length of 750mm, and it considered as the test piece. And it goes and comes back to a blade to shaft orientations, the cladding material front face of each test piece fixed on the base was worn over die length of 10mm or more under the room temperature of 23**5 degrees C in them, and the count of a round trip until a blade contacts a conductor was measured by wear of the cladding material at the

time of making a blade go with per minute 50 times of speed. Under the present circumstances, the load applied to a blade was set to 7 Ns.

[0055] Subsequently, each test piece was moved 100mm, it rotated 90 degrees clockwise, and the above-mentioned measurement was repeated. The same test piece performed this measurement a total of 3 times, and the minimum value of each value considered 300 times or more of things as success.

[0056] (**** elongation) About **** elongation, it examined based on the Society of Automotive Engineers of Japan specification "JASO D 611-94." That is, each cable of this invention article and a comparison article was cut down in die length of 150mm, it considered as the tubular test piece except for the conductor, and the marked line was inscribed on the center section at intervals of 50mm. And after attaching the both ends of each test piece in the chuck of a testing machine under the room temperature of **5 degrees C, the die length between tension and the marked line at the time of each test piece cutting was measured in a part for 200mm/in 23 **** speed. Under the present circumstances, **** elongation considered 125% or more of thing as success.

[0057] (Flexibility) About flexibility, the good thing was considered as success by the hand feel at the time of bending each cable by hand.

[0058] (Fire retardancy) About fire retardancy, it examined based on the Society of Automotive Engineers of Japan specification "JASO D 611-94." That is, each cable of this invention article and a comparison article was cut down in die length of 300mm, and it considered as the test piece. Next, each test piece was put into the iron trial box, and it supported horizontally, using the Bunsen burner with an aperture of 10mm, the tip of a reducing flame was applied until it burned within in 30 seconds after the test piece center-section bottom, and the lingering flame time after removing flame calmly was measured. Under the present circumstances, lingering flame time considered less than 15 seconds as success, and made the thing exceeding 15 seconds the rejection.

[0059] (Heating deformans) About heating deformans, it examined as follows. That is, after leaving each cable for 10 minutes within a 190-degree C thermostat, it pressurized for 1 minute 300g of loads by the head point with a width of face of 0.7mm. Then, the load was removed, the cladding material of each cable melted, and it checked about whether a conductor is exposed. The thing holding an electric-wire configuration was considered as success, an electric-wire configuration could not be held but what the conductor exposed was made into the rejection.

[0060] What summarized the production conditions about each cable of this invention article by the above and a comparison article and an evaluation result is shown in Table 1 and 2.

[0061]

[Table 1]

		本発明品					
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
作製条件	プロピレン-エチレン ブロックコポリマー	50	60	20	93	50	50
	無水マレイン酸変性 プロピレンホモポリマー	10	15	20	1	10	10
	無水マレイン酸変性 水素添加スチレン- ブタジエンスチレン コポリマー	20	5	30	1	20	20
	ポリメチルペンテン	20	20	30	5	20	20
	水酸化マグネシウムA	70	—	90	100	—	200
	水酸化マグネシウムB	—	70	—	—	30	—
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1
	合計(重量部)	171	171	191	201	131	301
	耐摩耗性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
評価結果	引張伸び(%)	250	280	150	420	400	135
	柔軟性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	加熱変形性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	総合評価	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0062]

[Table 2]

		比較品				
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
作製条件	プロピレン-エチレン ブロックコポリマー	70	67	40	40	50
	無水マレイン酸変性 プロピレンホモポリマー	—	10	10	10	40
	無水マレイン酸変性 水素添加スチレン- ブタジエン-スチレン コポリマー	30	20	10	40	—
	ポリメチルペンテン	—	3	40	10	10
	水酸化マグネシウムA	70	80	80	70	100
	水酸化マグネシウムB	—	—	—	—	—
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	合計(重量部)	171	181	181	171	201
	耐摩耗性	不合格	合格	不合格	不合格	合格
評価結果	引張伸び(%)	450	250	60	380	80
	柔軟性	良好	良好	不良	良好	不良
	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
	加熱変形性	不合格	不合格	合格	合格	合格
	総合評価	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

[0063] The evaluation result of this invention article in Table 1 and 2 and a comparison article shows the following things. It turns out to each cable of the examples 1-6 concerning one example of this invention having satisfied all of abrasion resistance, **** elongation, flexibility, fire retardancy, and heating deformans that each cable of the examples 1-5 of a comparison does not have what satisfies all properties.

[0064] This is because the example 1 of a comparison does not have thermal resistance since the melting point is not mixing 240 degrees C and the high poly methyl pentene, and it becomes easy to produce deformation and heating deformans became a rejection. Moreover, since the maleic-anhydride denaturation propylene homopolymer is not mixed, it is because the good adhesion interface in a metal hydrate surface part was not acquired but abrasion resistance fell.

[0065] Moreover, since there are few amounts of mixing of the poly methyl pentene about the example 2 of a comparison than 5 weight sections, it is because thermal resistance was not able to improve, heating deformans was not able to become inadequate and effectiveness by the poly methyl pentene mixing was not able to be demonstrated enough. Conversely, like the example 3 of a comparison, when the amount of mixing of the poly methyl pentene is made [more] than 30 weight sections, **** elongation falls and it also turns out that abrasion resistance and flexibility will be spoiled.

[0066] Moreover, it turns out that abrasion resistance will be spoiled since there are more maleic-anhydride denaturation hydrogenation styrene-butadiene-styrene copolymers about the example 4 of a comparison than 30 weight sections, **** elongation stops coming out and flexibility will be spoiled since there are more maleic-anhydride denaturation propylene homopolymers about the example 5 of a comparison than 20 weight sections.

[0067] Although the example was explained above, alterations various in the range which is not limited to the above-mentioned example at all, and does not deviate from the meaning of this invention are possible for this invention. For example, although the antioxidant was blended as a compounding agent in this example, besides it, compounding agents, such as an antioxidant which does not contain a halogen, metal deactivators (copper inhibitor etc.), processing aid, coloring agents (lubricant, wax, etc.), and fire-resistant assistants (boric-acid zinc, silicon system flame retarder, etc.), may be suitably blended in the range in which each property is not reduced, and it is not limited especially.

[0068]

[Effect of the Invention] While excelling in mechanical properties and flexibility, such as abrasion resistance and **** elongation, according to the heat-resistant fire retardancy resin constituent concerning this invention, without generating halogen system gas at the time of combustion, it is effective in the ability to obtain the heat-resistant fire retardancy resin constituent excellent in thermal resistance, having sufficient fire retardancy.

[Translation done.]